



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 14 129 T2 2005.01.20

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 220 860 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 14 129.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FI00/00858

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 967 924.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/027121

(86) PCT-Anmeldetag: 05.10.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 19.04.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.07.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 22.09.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.01.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07F 7/21  
C08G 77/24

(30) Unionspriorität:

416266 12.10.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

The University of Southern California, Los Angeles, Calif., US

(72) Erfinder:

PAULASAARI, Kalevi, Jyri, FIN-20320 Turku, FI;  
WEBER, P., William, Los Angeles, US

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,  
80539 München

(54) Bezeichnung: FLUORALKYLSUBSTITUIERTE TRICYCLOSILOXANE, IHRE ANWENDUNG ZUR HERSTELLUNG NEUER POLYMERE UND NEUE POLYMERE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft neue Fluoralkyl-substituierte Cyclotrisiloxane, neue Homopolymere und Blockcopolymere, die von diesen Cyclotrisiloxanen stammen, und deren Herstellung.

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Das einzige im Handel verfügbare Fluoralkylsiloxan ist Poly-(trifluorpropylmethylsiloxan). Es wird durch anionische oder kationische Ringöffnungspolymerisation von Cyclotri(trifluorpropylmethylsiloxan) hergestellt. Kristallines Fluoralkylmethylpolysiloxan ist aus dem Monomer des reinen Cis-Isomers<sup>12</sup> erhalten worden. Die Vorstufe von Cyclotri(trifluorpropylmethylsiloxan) ist Trifluorpropylmethyldichlorsilan, das üblicherweise durch Platin-katalysierte ( $H_2PtCl_6$ ) Hydrosilylierungsreaktion zwischen Methyldichlorsilan und 3,3,3-Trifluorpropen hergestellt wird<sup>3</sup>. Die Reaktion ist ebenso auf die Herstellung von Bis-(trifluorpropyl)dichlorsilan angewendet worden, wobei Dichlorsilan anstelle von Methyldichlorsilan eingesetzt wurde. Im Gegensatz zu nicht-fluorierten Alkenen (Ethen, Propen), die gute Ausbeuten zwischen 60 und 79%<sup>4</sup> ergeben, ergibt 3,3,3-Trifluorpropen nur niedrige Ausbeuten, 26...36%, bei der Herstellung von disubstituiertem Silicium.<sup>5</sup> Bis(1H,1H,2H-perfluorhexyl)dichlorsilan ist in 42%-iger Gesamtausbeute durch ein zweistufiges Verfahren erhalten worden, wobei sowohl  $Co_2(CO)_8$  als auch ein Platin-Cyclovinylmethylsiloxan-Komplex für die Hydrosilylierungsreaktion zwischen Dichlorsilan und 1H,1H,2H-Perfluorhexan eingesetzt wurden.<sup>6</sup> Hohe Ausbeuten sind durch UV-Licht-katalysierte Radikalreaktion erzielt worden.<sup>7,8,9</sup> 3-(Pentafluorphenyl)ethylmethyldichlorsilan ist in 70%-iger Ausbeute aus Methyldichlorsilan und Pentafluorstyrol hergestellt worden.<sup>10</sup> Cyklische Verbindungen sowohl mit Dimethylsiloxy- als auch 3-(Pentafluorphenyl)ethylmethylsiloxan-Einheiten wurden von Matsui et al.<sup>11</sup> durch Hydrosilylierungsreaktion zwischen Pentafluorstyrol und cyclischen Verbindungen hergestellt, die Dimethylsiloxy- und Methylsiloxy-Einheiten enthielten. Die Polymerisation dieser cyclischen Verbindungen wurde durch Tetramethylammoniumhydroxid katalysiert, Polymer  $M_w/M_n = 38.000/21.000$  g/mol. Siehe dazu Schema 1.

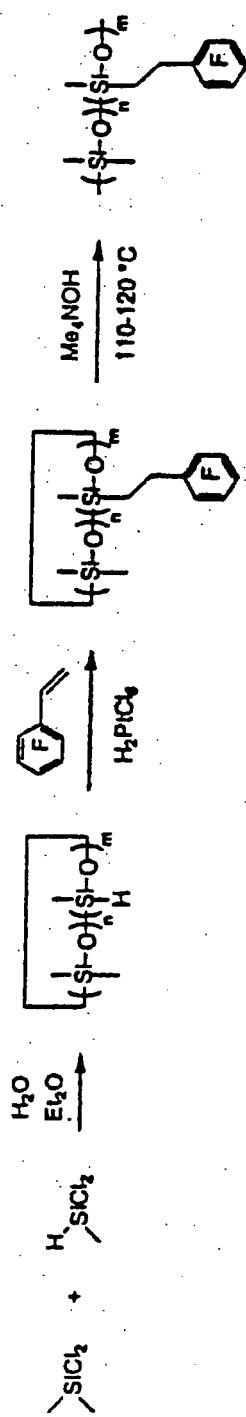
**[0003]** Matsui stellte ebenso heterocyclische Verbindungen von Dimethyldichlorsilan und 3,3,3-Trifluorpropylmethyldichlorsilan oder 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylmethyldichlorsilan durch Co-Hydrolyse in Ether her. Die Polymerisation wurde ebenso wie im vorherigen Fall durchgeführt.

**[0004]** Die europäische Patentveröffentlichung EP 0 563 902 von Dow Corning<sup>12</sup> beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren aus D<sub>3</sub>- und cyclischen Monomeren vom D<sub>3</sub>-Typ mit 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkylmethylsiloxangruppen und/oder Vinylmethylsiloxangruppen. Siehe Schema 2.

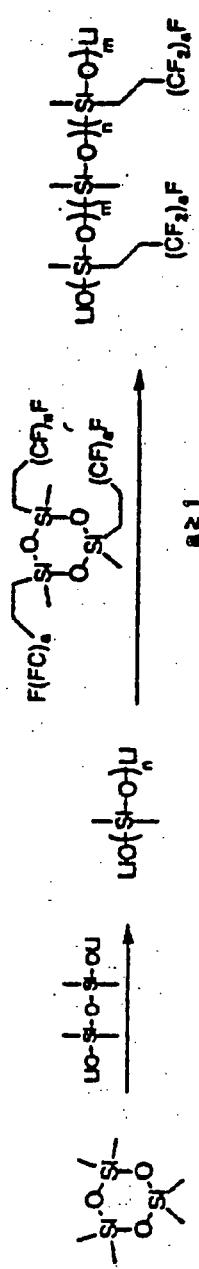
**[0005]** Die US-Patentschrift 4 814 418<sup>13</sup> beschreibt ein ähnliches Verfahren, aber anstelle von sequenzieller Zugabe der Monomeren geben sie diese gleichzeitig zu, was zu einem Nicht-Blockcopolymer führt. Das Patent deckt die Verwendung cyclischer Trimere von  $\{[F(CF_2)_aC_2H_4](CH_3SiO\}_3$  und  $\{[H(CF_2)_aC_2H_4](CH_3SiO\}_3$  (a = 1...16) mit oder ohne D<sub>x</sub> (x = 3...6) und/oder D<sub>x</sub><sup>MeVi</sup> (x = 3...6, Vi = Alkenylgruppe) ab. Die Patentschrift beansprucht ebenso Polymere mit höherem Molekulargewicht durch Verwendung einer Kombination aus Phasentransferkatalysator und Initiator anstelle des Initiators allein. Der Phasentransferkatalysator ist ein quaternäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz und kann durch die Formeln  $R_4N^+X^-$  oder  $R_4P^+X^-$  dargestellt werden, worin R eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppe ist und X<sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> oder Br<sup>-</sup> ist.

**[0006]** Das Dokument US 3 070 617 offenbart zwei cyclische Bistrifluorpropylsiloxane, nämlich  $[(CF_3CH_2CH_2)_2SiO]_3$  und  $[(CF_3CH_2CH_2)_2SiO]_4$ . Diese Verbindungen sind als Intermediate bei der Herstellung von Copolymeren von Bistrifluorpropylsiloxan mit anderen Siloxanen, wie zum Beispiel Trifluorpropylmethylsiloxan oder Diphenylsiloxan, nützlich.

Schema 1



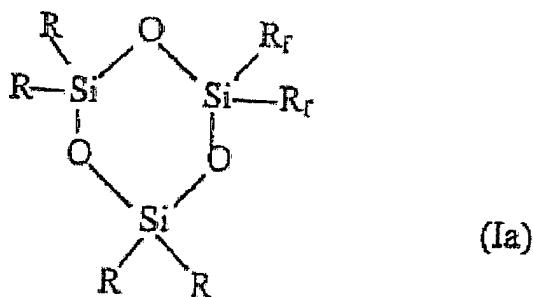
Schema 2



## AUFGABEN UND ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Das Ziel dieser Erfindung liegt in der Bereitstellung neuartiger Fluoralkyl-substituierter Cyclotrisiloxane und neuartiger daraus hergestellter Polymere, entweder durch anionische oder kationische Polymerisation der Fluoralkyl-substituierten Cyclotrisiloxane hergestellte Homopolymere oder durch anionische Polymerisation der Fluoralkyl-substituierten Cyclotrisiloxane hergestellte Blockcopolymere.

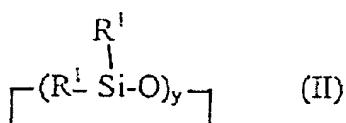
**[0008]** Somit betrifft diese Erfindung unter einem Gesichtspunkt ein neuartiges Fluoralkyl-substituiertes Cyclotrisiloxan der Formel (Ia)



worin R eine Niederalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R<sub>f</sub> die Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CR'<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CR'<sub>3</sub> aufweist, worin alle oder einige der R'-Substituenten F sind, wobei die verbleibenden R'-Substituenten H sind und n eine ganze Zahl ist, die von 0 bis 8 variiert.

**[0009]** Unter einem anderen Gesichtspunkt betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Homopolymers, wobei die Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) einer anionischen oder kationischen Polymerisation in Masse oder in einem geeigneten Lösungsmittel unterzogen wird, wodurch das Homopolymer erhalten wird.

**[0010]** Unter einem weiteren Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymers oder eines statistischen Copolymers, worin die Verbindungen der Formel (Ia) und ein Cyclosiloxan der Formel (II)



worin y 3, 4 oder 5 ist und alle oder einige der R<sup>1</sup>-Substituenten Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinyl- oder Phenylgruppen sind, oder worin ein R<sup>1</sup> R<sub>f</sub> wie zuvor definiert ist und die verbleibenden R<sup>1</sup>-Substituenten Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Vinyl oder Phenyl sind, einer anionischen oder kationischen Polymerisation unterzogen werden, was das Blockcopolymer oder statistische Copolymer ergibt.

**[0011]** Die Erfindung betrifft ebenso die neuartigen Homopolymere, Blockcopolymere und statistischen Copolymere.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die am meisten bevorzugten Verbindungen der Formel Ia und Ib sind diejenigen, in denen jeder der R'-Substituenten in (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CR'<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CR'<sub>3</sub> (R<sub>f</sub>) F ist.

**[0013]** Die Polymerisation kann entweder in Masse oder in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden.

**[0014]** Die kationische Polymerisation wird vorzugsweise durch Trifluormethansulfonsäure initiiert.

**[0015]** Die anionische Polymerisation wird vorzugsweise durch eine Lithium-enthaltende Base, zum Beispiel Dilithiumdiphenylsilanolat oder Dilithiumtetramethylsilanolat, initiiert.

**[0016]** Die Verbindungen Ia, Ib und II können in beliebiger Reihenfolge zueinander polymerisiert werden. Sie können ebenso miteinander vor der Initiierung der Polymerisation vermischt werden.

**[0017]** Die Erfindung wird im experimentellen Teil in den folgenden, nicht-beschränkenden Beispielen detaillierter beschrieben.

#### Experimentelles

##### Spektroskopische Analyse

**[0018]** <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX-500 MHz-Spektrometer erhalten. Vierzigprozentige Lösungen (G/V) in Aceton-d<sub>6</sub> wurden zum Erhalten der Spektren eingesetzt. <sup>13</sup>C- und

<sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden unter Breitbandprotonenentkopplung erhalten. Eine „Inverse Gate“-Entkopplungspulssequenz mit einem Delay von 60 s wurde verwendet, um <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren zu erhalten. Tetramethylsilan (TMS) wurde als interner Standard für <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren und  $\text{CFCl}_3$  für <sup>19</sup>F-Spektren verwendet. IR-Spektren reiner Filme auf NaCl-Platten wurden auf einem Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-IR-Spektrometer aufgezeichnet.

### BEISPIEL 1

Herstellung von 1,1-Bis(1'H,1'H,2'H,2'8-perfluorooctyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxan

#### a) Bis(1'8,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)dichlorsilan

**[0019]** Dichlorsilan (5,2 ml, 63 mMol), 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen (27,7 ml, 126 mMol), 3 Tropfen 10%-ige Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in THF/MeOH und 100  $\mu\text{l}$  Pt/Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Toluol wurden 24 h lang in ein Bombenrohr eingebracht. Eine Destillation ergab 13,0 g gewünschtes Produkt, Sdp. 96°C/0,2 mm. Ausbeute 27,5%. <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 1,66(m, 4H), 2,47(m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 11,04, 25,61(t,  $J = 24$  Hz), 106–123(m). <sup>19</sup>F-NMR  $\delta$ : -122,55(m, 4F), -119,46(br s, 4F), -119,09(br s, 4F), -118,07(br s, 4F), -111,89(p, 4F,  $J = 15$  Hz), -77,63(t, 6F,  $J = 10$  Hz). <sup>29</sup>Si-NMR  $\delta$ : 32,63. IR v: 2956, 2910, 2877, 1444, 1410, 1364, 1319, 1296, 1237, 1202, 1146, 1121, 1073, 1019, 902, 812, 708, 649, 566, 533 cm<sup>-1</sup>

#### b) 1,1-Bis(1'H,1'H,2'H,2'8-perfluorooctyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxan

**[0020]** Bis(1'H,1'H,2'H,2'H-Perfluorooctyl)dichlorsilan aus Stufe a) (20,0 g, 25 mMol) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und Tetramethyldisiloxandiol<sup>14</sup> (4,19 g, 25 mMol) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden gleichzeitig in eine Lösung von  $\text{Et}_3\text{N}$  (8,0 ml, 57 mMol) und 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb 1 h getropft. Nach Filtration wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel wurden durch Verdampfen entfernt. Fraktionierte Destillation er gab 11,33 g (50,7 % Ausbeute), Sdp. 113°C/0,2 mm, Schmelzpunkt 56°C. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 0,21(s, 12H), 1,01(m, 4H), 2,29(m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 0,68, 5,98, 25,51(t,  $J_{\text{C}-\text{F}} = 23$  Hz), 106–123(m). <sup>19</sup>F-NMR  $\delta$ : -127,05(s, 4F), -124,21(s, 4F), -123,56(s, 4F), -122,53(s, 4F), -117,00(t, 4F,  $J = 16$  Hz), -82,16(t, 6F,  $J = 10$  Hz). <sup>29</sup>Si-NMR  $\delta$ : -13,35(1Si), -7,08(2Si). IR v: 2969, 2947, 2913, 1445, 1367, 1316, 1260, 1247, 1212, 1185, 1145, 1067, 1020, 808, 735, 691, 648, 605, 566, 528 cm<sup>-1</sup>

### BEISPIEL 2

Anionische Polymerisation von 1,1-Bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxan

#### **[0021]** Initiator für anionische Polymerisation:

Dilithiumdiphenylsilanolat wurde durch Behandlung von Diphenylsilandiol mit n-Butyllithium in THF hergestellt. Styrol wurde als ein Indikator eingesetzt.<sup>2</sup> Tetramethyldisiloxandiol kann anstelle von Diphenylsilandiol verwendet werden, um die Löslichkeit des Initiators bei Niedrigtemperaturpolymerisationen zu erhöhen.

**[0022]** Monomer(1,1-Bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxan (2,0 g, 2,3 mMol), Initiator (159  $\mu\text{l}$ , 40  $\mu\text{Mol}$ ) ließ man in 0,6 ml THF bei Raumtemperatur 2,5 h lang umsetzen. Das Polymer wurde mit Trimethylchlorsilan endverkapppt und drei Mal aus  $\text{CFCl}_3$  mit Hexanen/Aceton-Lösung präzipitiert. Nach Trocknen unter Vakuum wurden 1,95 g (98% Ausbeute) erhalten. Tg = -64°C.

<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 0,19(m, 12H), 0,94(m, 4H), 2,23(m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 1,10, 6,02, 25,67(t,  $J = 23$  Hz), 102–125(m). <sup>19</sup>F-NMR  $\delta$ : 126,45(4F), -123,34(4F), -122,99(4F), -121,96(4F), -116,29 (4F), -81,47 (6F). <sup>29</sup>Si-NMR  $\delta$ : -26,35, -26,21, -25,85, -25,80, -25,76, -20,84, -20,337, -20,25, -20,02, -19,97, -19,77, -19,62, -19,60, -19,54, -19,45, -19,21, -18,84. IR v: 2966, 2912, 1444, 1423, 1420, 1363, 1352, 1317, 1296, 1264, 1240, 1210, 1197, 1167, 1146, 1119, 1104, 1073, 1018, 950, 905, 844, 807, 747, 738, 707, 651, 566, 532 cm<sup>-1</sup>

### BEISPIEL 3

Restionische Polymerisation von 1,1-Bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxan

**[0023]** Monomer(1,1-Bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxan (2,0 g, 2,3 mMol) und  $\text{CFCl}_3$  (1 ml) wurden in ein 10 ml-Reagenzglas eingeschlossen, das mit einem Magnetrührstäbchen und einem Gummiseptum ausgestattet worden war. Das System wurde auf -9°C abgekühlt und 2  $\mu\text{l}$  einer Lösung, bestehend aus 50  $\mu\text{l}$  Trifluormethansulfonsäure in 2 ml Toluol, wurden eingespritzt. Man ließ die Polymerisation eine Stunde lang ablaufen, wonach das Polymer wie oben präzipitiert wurde, was ein 1,7 g (85%) ergab. Die

Polymereigenschaften waren wie oben.

#### BEISPIEL 4

##### Hexakis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)cyclotrisiloxan

**[0024]** Eine Lösung aus Bis(1,1,2,2,-tetrahydrofluorooctyl)dichlorsilan) (10,6 g, 13,4 mMol) und 25 ml trockenem CHCl<sub>3</sub> wurden in einen 50 ml-Rundkolben eingebracht, der mit einem 10 ml-Tropftrichter ausgestattet worden war. DMSO (2,10 g, 26,9 mMol) in 6 ml CHCl<sub>3</sub> wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zu der Lösung getropft und man ließ die Reaktion 5 h lang ablaufen. Der Kolben wurde nachfolgend auf 0°C abgekühlt und die obere Schicht wurde abdekantiert.<sup>15,16</sup> Die untere Schicht wurde einmal mit 30 ml CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Das <sup>29</sup>Si-NMR zeigte eine Zusammensetzung des rohen Reaktionsprodukts aus 81% Monomer vom D<sub>3</sub>-Typ und 19% Monomer vom D<sub>4</sub>-Typ. Es wurde mit einer Kurzwegdestillationsapparatur destilliert. Hexakis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)cyclotrisiloxan (6,00 g, Ausbeute 61%), Sdp. 200°C/0,01 mm, wurde gesammelt. <sup>1</sup>H-NMR δ: 1,19(m, 8H), 2,37(m, 8H). <sup>13</sup>C-NMR δ: 6,51, 25,84(t, J<sub>C-F</sub> = 24 Hz), 107, 61–122, 55(m). <sup>19</sup>F-NMR δ: -126,16(s, 8F), -123,02(s, 8F), -122,64(s, 8F), -121,61(s, 8F), -115,95(t, 8F, J = 13 Hz), -81,31(t, 12 F, J = 11 Hz). <sup>29</sup>Si-NMR δ: -10,27(s, 3Si). IR v: 2981, 2950, 2913, 2871, 1443, 1422, 1353, 1318, 1298, 1238, 1192, 1144, 1074, 1012, 952, 909, 897, 811, 777, 747, 727, 708, 651, 566, 528 cm<sup>-1</sup>

#### BEISPIEL 5

##### Poly[bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)siloxan-co-dimethylsiloxan]

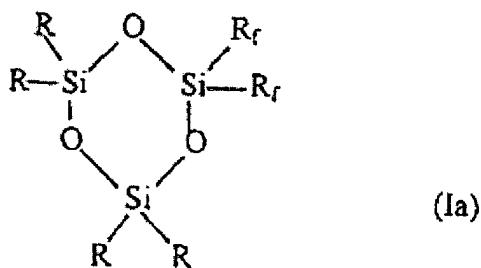
**[0025]** Hexakis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)cyclotrisiloxan (0,78g, 0,35 mMol), Octamethylcyclotetrasiloxan (1,05 g, 3,6 mMol) und Trifluormethylsulfonsäure (40 µl, 0,24 mMol) wurden in ein Reagenzglas eingebracht, das mit einem Teflon-beschichteten Magnetührstäbchen und einem Gummiseptum ausgestattet worden war. Das System wurde auf 100°C erwärmt und man ließ es 7 h lang umsetzen. Das Reagenzglas und sein Inhalt wurden auf RT abgekühlt. Hexamethyldisilazan (100 µl, 0,47 mMol) wurden zur Neutralisierung der Säure zugegeben. Die Rohpolymerlösung wurde trüb. Sie wurde zwei Mal mit Aceton, Perfluorhexan, Toluol und Methanol gewaschen und im Vakuum 6 h lang getrocknet. Auf diese Weise wurde klares, farbloses Material, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 20.010/13.190, T<sub>g</sub> = -123°C, 0,50 g (27%) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR δ: 0,11(s, 24H), 1,01(m, 1,33H), 2,25(m, 1,33H). <sup>13</sup>C-NMR δ: 1,35, 5,96, 25,41(m), 106,78–121,76(m). <sup>19</sup>F-NMR δ: -126,37(2F), -123,17(2F), -122,98(2F), -121,96(2F), -116,12(2F), -81,29(3F). <sup>29</sup>Si-NMR δ: -26,66(6,5 Si), -24,82(4,5 Si), -24,18(10,0 Si), -23,52(5,4 Si), -21,99(100,0 Si), -21,74(7,9 Si), -21,56(8,3 Si), -21,14(7,7 Si), -20,67(2,6 Si), -20,38(6,4 Si), -20,18(9,2 Si), -19,31(3,4 Si), -18,71(7,4 Si), -18,30(1,4 Si), -4,76(1,9 Si). IR v: 2964, 2908, 1262, 1240, 1210, 1146, 1096, 1020, 865, 802, 746, 707. TGA (in N<sub>2</sub>): Das Polymer ist bis 250°C stabil, 90% verbleiben bei 345°C. Bei 430°C verbleiben 50% des Materials. Oberhalb von 500°C bleibt ein Rückstand von 32%.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. Kuo, C.-M.; Saam, J.C.; Taylor, R.B., Polymer Int., (1994), 33, 187.
2. Battjes, K.P.; Kuo, C.-H., Miller, R.L.; Saam, J.C., Macromolecules, (1995) 28, 790.
3. Tarrant, P.T.; Dyckes, G.W.; Dummire, R.; Butler, G.B., J. Am. Chem. Soc., (1957) 79, 6536.
4. Petrov, A.D.; Ponomarenko, V.A.; Odabashyan, G.V., Izv. Akad. Nauk. UdSSR, (1959), 443.
5. Petrov, A.D.; Ponomarenko, V.A.; Odabashyan, G.V., Izv. Akad. Nauk. UdSSR, (1962), 174.
6. Out, G.J.J., Klok, H.-A., Schwegler, L., Frey, H., Möller, M., Macromol. Chem. Phys., (1995) 196, 185.
7. Geyer, A.M.; Haszeldine, R.N.; Leedham, K.; Marklow, R.J., J. Chem. Soc., (1957), 4472.
8. McBee, E.T.; Robert, C.W.; Judd, G.F.; Chao, T.S., J. Am. Chem. Soc., (1955) 77, 1292.
9. Haszeldine, R.N.; Brit. 895, 592, 02.05.1962.
10. Boutevin, B.; Pietrasanta, V.; Youssef, B., J. Fluor. Chem., (1986) 31, 57.
11. Nagase, Y.; Ochiai, J.; Matsui, K., Polymer, (1988) 29, 740.
12. Kobayashi, H., EP 0 563 902 A1, 30.03.1993.
13. Miyake, H.; Shin-ya.: Furukawa, Y., US 4 814 418, 21.03.1989.
14. Harris, G.I., J. Chem. Soc. 1963, 5978.
15. Lu, P., Paulasaari, J.K., Weber, W.P., Organometallics (1996) 15, 4649.
16. Goossens, J.C., Französische Patentschrift 1 456 981, 1. Oktober 1994, CA: 67:54259 (1967).

#### Patentansprüche

1. Fluoralkyl-substituierte Cyclotrisiloxane der Formel (Ia)

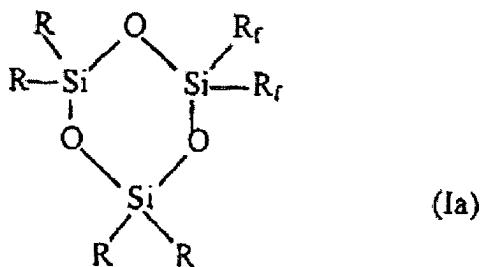


worin R Niedrigalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und R<sub>f</sub> die Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CR'<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CR'<sub>3</sub> besitzt, worin alle oder einige der R'-Substituenten F bedeuten, die restlichen R'-Substituenten H bedeuten und n eine ganze Zahl, variierend von 0 bis 8, ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin jeder der R'-Substituenten F bedeutet.

3. Verbindung nach Anspruch 1, worin jeder der R'-Substituenten F bedeutet, R Methyl bedeutet und n 5 bedeutet.

4. Verbindung zur Herstellung eines Homopolymers, wobei eine Verbindung der Formel (Ia)



worin R Niedrigalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R<sub>f</sub> die Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CR'<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CR'<sub>3</sub> besitzt, worin alle oder einige der R'-Substituenten F bedeuten, die restlichen R'-Substituenten H bedeuten und n eine ganze Zahl, variierend von 0 bis 8 bedeutet,  
einer anionischen oder kationischen Polymerisation in Masse oder in einem geeigneten Lösungsmittel unter Bildung des Homopolymeren unterworfen wird.

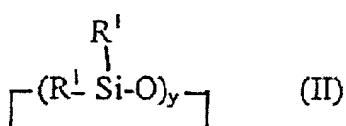
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Polymerisation eine kationische Polymerisation ist, die durch Trifluormethansulfonsäure (triflic acid) initiiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Polymerisation eine anionische Polymerisation ist, die durch eine Lithium-enthaltende Base initiiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Lithiumenthaltende Base Dilithiumdiphenylsilanolat oder Dilithiumtetramethyldisiloxanat ist.

8. Homopolymer, hergestellt nach einem der Ansprüche 4 bis 7.

9. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymeren oder Randomcopolymeren, wobei die Verbindungen der Formel (Ia) und ein Cyclosiloxan der Formel (II)



worin y 3, 4 oder 5 bedeutet und alle R<sup>1</sup>-Substituenten Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinyl oder Phenyl bedeuten oder worin R<sup>1</sup> die gleiche Bedeutung wie R<sub>f</sub> zuvor definiert besitzt, und die restlichen R<sup>1</sup>-Substituenten Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinyl oder Phenyl bedeuten,  
einer anionischen oder kationischen Polymerisation unter Bildung eines Block- oder Randomcopolymeren unterworfen werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die anionische Polymerisation durch eine Lithium-enthaltende Base

initiiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Lithiumenthaltende Base Dilithiumdiphenylsilanolat oder Dilithiumtetramethyldisiloxanolat ist.

12. Blockcopolymer oder Randomcopolymer, hergestellt nach einem der Ansprüche 9 bis 11.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen